

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303024

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/10

C08K 5/04

C08K 5/17

C08L 23/22

(21)Application number : 2000-124225

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.2000

(72)Inventor : SADANAGA HIROKI  
HOSOKI SATOSHI  
ONOUCHI HIROYUKI

(54) ROOM TEMPERATURE FAST-CURABLE SEALING COMPOSITION AND METHOD FOR CURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a room temperature curable polyisobutylene composition which is cured by a condensation reaction, has a high curing speed and remarkably improved inner curability and is suitable for sealing electric and electronic parts and so on.

SOLUTION: This room temperature fast-curable sealing agent composition comprising (A) a polyisobutylene having hydrolyzable silyl groups at both the molecular chain ends, (B) an organic compound having at least one amino group in the molecule in an amount of 0.01 to 1 mole per 100 pts.wt. of the component (A), and (C) an organic compound containing at least one carbonyl group in the molecule in an amount of 0.001 to 1 mole per 100 g of the component (A), characterized in that the carbonyl group and the amino group contained in the components (B) and (C) react with each other to produce water. The method for curing the composition, characterized by reacting the component (B) with the component (C) to produce water, whereby the water accelerates the fast-curing and deep-curing properties of the composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-303024  
(P2001-303024A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	J 4 H 0 1 7 Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/04		C 0 8 K 5/04	
5/17		5/17	
C 0 8 L 23/22		C 0 8 L 23/22	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			
(21)出願番号	特願2000-124225(P2000-124225)	(71)出願人	000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狹間町1456番地
(22)出願日	平成12年4月25日(2000.4.25)	(72)発明者	貞永 広樹 東京都八王子市狹間町1456番地株式会社スリーボンド内
		(72)発明者	細木 智 東京都八王子市狹間町1456番地株式会社スリーボンド内
		(72)発明者	尾内 広行 東京都八王子市狹間町1456番地株式会社スリーボンド内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 室温速硬化型シール剤組成物及びその硬化方法

## (57)【要約】

【課題】硬化速度が速く、深部硬化性が顕著に向上された、電気・電子部品などのシール剤に適した、縮合硬化型の室温硬化性ポリイソブチレン系組成物。

【解決手段】(A) 分子鎖両末端が加水分解性シリル基を有するポリイソブチレン

(B) 一分子中に少なくとも1個のアミノ基を有する有機化合物、前記(A)成分100重量部に対して0.001~1モルとなる量

(C) 一分子中に少なくとも1個のカルボニル基を含有する有機化合物、前記(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量

を含有し、且つ(B)及び(C)成分は、それらが含有するカルボニル基とアミノ基とが互いに反応して水を生成するものであることを特徴とする室温速硬化型シール剤組成物。また、前記(B)成分と(C)成分とを反応させて水を生成させ、これにより該水が組成物の速硬化及び深部硬化性を促進させることを特徴とする前記組成物の硬化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)分子鎖両末端に加水分解性シリル基を有するポリイソブチレン

(B)一分子中に少なくとも1個のアミノ基を有する有機化合物、前記(A)成分100重量部に対して0.001~1モルとなる量

(C)一分子中に少なくとも1個のカルボニル基を含有する有機化合物、前記(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量

を含有し、且つ(B)及び(C)成分は、それらが含有するカルボニル基とアミノ基とが互いに反応して水を生成するものであることを特徴とする室温速硬化型シール剤組成物。

【請求項2】(A)分子鎖両末端が加水分解性シリル基を有するポリイソブチレン

(B)一分子中に少なくとも1個のアミノ基を有する有機化合物、前記(A)成分100重量部に対して0.001~1モルとなる量

(C)一分子中に少なくとも1個のカルボニル基を含有する有機化合物、前記(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量

を含有する組成物を混合し、(B)成分と(C)成分とを反応させて水を生成させ、これにより該水が組成物の速硬化及び深部硬化性を促進させることを特徴とする室温速硬化型シール剤組成物の硬化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は室温速硬化型シール剤組成物、詳しくは速硬化性、深部硬化性が良好な縮合硬化し得るシール剤組成物及びその硬化方法に関するものであり、硬化物が低透湿性に優れた2液速硬化型シール剤組成物に関するものである。特に本発明の組成物は低透湿性であり湿気、水分等を嫌う部品のシールに適するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来シール剤組成物としてオルガノポリシロキサンを主成分とする一液性の縮合硬化型組成物は良く知られており、耐熱寒性、耐候性、電気特性などに非常に優れていることから自動車部品、電気・電子部品等の汎用的なシール材として用いられている。しかし、シリコン組成物は大気中に存在する湿気で硬化することからわかるように、シリコン硬化物の透湿性は比較的高い。そのため電子部品などを内部に収納する部品ケース等のシール材やコーティング材として使用した場合、湿度を透過させてしまい、湿分により性能が低下したり破損してしまうことがあり、これらの用途には不十分であった。

【0003】さらに、前述の組成物はいずれも空気中の湿気と反応して表面から徐々に内部まで硬化するタイプであるため、硬化時間が長く、例えば、10mmを硬化

させるのに約7~10日間、20mm硬化させるのには約1ヶ月間を必要とした。また、密閉状態においてはさらに長い硬化時間を必要としている。そのため、硬化養生のための時間が必要であるため、オンラインで生産される電気・電子部品の接着固定に用いることが困難であった。

【0004】このような問題を解決するため、従来の組成物を主剤と硬化剤に分けて二液型とする手法が採用されている。二液混合型は混合するとすぐに反応が開始するため硬化養生時間を短くすることができる。しかし、従来の二液混合型シリコン樹脂は主剤に対する硬化剤の量が非常に少なく、このため混合しづらい上、均一硬化させるには主剤と硬化剤のバランスのとり方が難しく、少しでも混合比が変化すると可使時間が極端に短くなり、混合中にゲル化したり、また、硬化時間が長くなったり等の欠点があり、実用性はほとんどなかった。

【0005】また加水分解性シリル基を有するイソブチレン系重合体は加水分解性基シリル基を有するオキシアルキレン系重合体やジメチルシロキサン系重合体に比べ非常に透湿性が低い。そのため湿気で硬化する速度が非常に遅く、特に内部まで湿気が到達することができないため内部を硬化することができず、湿気での硬化手段を用いずに別の硬化手段である、ハイドロシリル化反応系あるいはラジカル重合系等によりそれらを解決している。しかしながらそれぞれ加熱炉、紫外線照射器等といった大がかりな設備の必要性があり、特にハイドロシリル化反応系においては触媒毒の影響があるため、作業環境や使用部材が限定される等の欠点がある。

【0006】従来の室温硬化型イソブチレン系シール剤組成物の硬化性向上手法として、特開平10-204303号公報に記載されているように、水あるいは酸金属水和物などの混合添加が提案されているが、特に水を直接加える場合には水の分離、チクソ性の増加による作業性の低下などの問題があり、好ましくない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、室温での速硬化性に優れているとともに、深部硬化性も良好な縮合硬化型の室温速硬化性シール剤組成物及びその硬化方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前述の目的を達成するため、本発明によれば、(A)分子鎖両末端に加水分解性シリル基を有するポリイソブチレン、(B)一分子中に少なくとも1個のアミノ基を有する有機化合物、前記(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量、(C)一分子中に少なくとも1個のカルボニル基を含有する有機化合物、前記(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量を含有し、且つ(B)及び(C)成分は、それらが含有するカルボニル基とアミノ基とが互いに反応して水を生成することを特徴とする室

温硬化性シール剤組成物が提供される。さらに本発明によれば、上記組成物を用い、(B)成分と(C)成分とを反応させて水を生成させ、これにより該水が組成物の速硬化及び深部硬化性を促進させることを特徴とする室温硬化性シール剤組成物の硬化方法が提供される。

【0009】本発明は、縮合硬化時に必要な水または水和物を直接混合・添加するのではなく、(B)成分である一分子中に少なくとも1個のアミノ基を有する有機化\*



(式中、R及びR'は一価の有機基である)で示される10  
脱水縮合反応が進行し、これによって組成物中に微細な水分が生じる。従ってこれにより当該組成物の速硬化性及び深部硬化性が著しく向上できる。これにより従来深部硬化剤として水を加えていた場合にある水の分離、チクソ性の増加による作業性の低下などの問題も解決することができるのである。

【0011】本発明において、ベースポリマーとなる

(A)成分は分子鎖両端が加水分解性シリル基で封鎖されていることが必要である。シリル基に結合した加水分解性基の存在により、かかるポリマーは、水分の存在により加水分解及び重縮合して、ゴム弾性体の硬化物を形成する。この加水分解性シリル基は、ケイ素原子に少なくとも一個の加水分解性基が結合したものであり、加水分解性基としては、カルボキシ基、ケトオキシム基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等を例示することができる。ケイ素原子に結合しているこれらの加水分解性基は、1個に限定されず、2個あるいは3個の加水分解性基が同一のケイ素原子に結合してもよい。また、これらの加水分解性基が結合しているケイ素原子には、当然、他の有機基が結合して20  
いてよいが、かかる有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基あるいはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子などで置換された基、例えばクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等を例示することができる。

【0012】また(A)成分の主鎖であるポリイソブチレンは下記式のイソブチレンが共重合したものであり、分子中少なくとも80モル%、好ましくは95モル%が40  
イソブチレンの反復単位である必要がある。低透湿性能を目的とするためには前記(A)成分の数平均分子量が1000~20000であることが好ましい。数平均分子量がこの範囲外であるときは、満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を生じる場合がある。

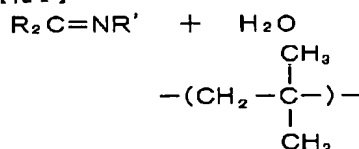
【0013】

【化2】

\* 化合物と(C)成分である一分子中に少なくとも1個のカルボニル基を含有する有機化合物との反応により組成物内に水を生成させ、これにより組成物の深部硬化性を向上させることに成功したものである。

【0010】即ち、本発明によれば大気中の湿気による架橋反応以外に成分(B)の化合物と(C)の化合物とが下記式、

【化1】



【0014】(A)成分の主鎖はイソブチレン以外の一  
種または数種の炭化水素モノマー、例えばスチレンまたはブチレンの異性体及びスチレンの誘導体、イソブレン及びブタジエンがイソブチレンと共重合されることができ。特に好ましいコモノマーは1-ブテン、α-メチルスチレンまたはイソブレンより選択される。最も好ましくは、当該ポリマーは実質的にイソブチレン単位からなるホモポリマーである。

【0015】上記ポリイソブチレンへの加水分解性シリル基の導入は、公知の方法で行えば良く、例えば末端または主鎖中に水酸基や酸無水物基等の官能基を有する飽和炭化水素系重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化すれば良い。また上記加水分解性シリル基を有するポリイソブチレンは、イニファーマと呼ばれる重合方法で得られた末端官能型、好ましくは全末端官能型ポリイソブチレンを製造することができる。このような製造方法は、例えば特開昭63-6041号公報、同63-0003号公報、特開平9-286895号に記載されている。

【0016】(B)成分のアミノ基を有する有機化合物は後述する(C)成分と反応して水を組成物中に生成する。このような有機化合物としては、前記式で示されるような反応が起こる反応性のアミノ基を有するものであれば、任意のものを使用することができる。例えば、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン等のアミン類、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基を官能基として有するシランカップリング剤、アミノ基を有するポリマー、オリゴマーなどが挙げられる。

【0017】本発明においては後述する(C)成分の反応時における立体障害性の見地から、特にアミノ基のα位の炭素原子が1級、2級または芳香族環の一部であるものが好ましい。このα位の炭素原子が、通常の3級の炭素原子である場合には、カルボニルとの反応性が劣

50  
り、所望の効果が得られない場合がある。またこれらの

化合物は1種に限定される必要はなく、2種以上の使用も可能である。

【0018】なお、この(B)成分の配合量は、(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量の範囲、好ましくは0.01~0.1モルの範囲とする必要がある。0.001モル未満では十分な深部硬化性が発現せず、1モルを越えると得られる弾性体硬化物が目的とする物性を示さなくなる。

【0019】(C)成分のカルボニル基含有有機化合物は、上述(B)成分のアミノ基含有有機化合物と反応して、硬化剤として作用する水を組成物中の深部に生成させるものである。このような有機化合物としては、前記式で示されるような反応を示す反応性のカルボニル基を有するものであれば、任意のものを使用することができる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、アクリル酸エチル、ブチロラクトンなどのエステル類、ジメチルフォルムアミド、ジエチルアセトアミド、ブチロラクタムなどのアミド類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸などのカルボン酸類、及びこれらを官能基として有するシランカップリング剤などが挙げられる。本発明においては、

(B)成分の反応時における立体障害性の見地から、特にカルボニル基の $\alpha$ 位の炭素原子が1級、2級または芳香族環の一部であるものが好ましい。この $\alpha$ 位の炭素原子が、通常の3級の炭素原子である場合には、アミノ基との反応性に劣り、所望の効果が得られない場合がある。また、これらの化合物は1種に限定される必要はなく、2種以上の使用も可能である。

【0020】なお、この(C)成分の配合量は、(A)成分100g当たり0.001~1モルとなる量の範囲、好ましくは0.01~0.1モルの範囲とする必要がある。0.001モル未満では十分な深部硬化性が発現せず、1モルを越えると得られる弾性体硬化物が目的とする物性を示さなくなる。

【0021】本発明のシール剤組成物に添加する湿気硬化触媒はそれぞれ公知のものを使用することができる。例えば、鉛-2-エチルオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ビス(トリメトキシシリル)、ブチル錫トリ-2-エチルヘキソエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、カブリン酸第1錫、ナフテン酸錫、オレイン酸錫、ブチル酸錫、ナフテン酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸などの有機酸カルボン酸の金属鉛、テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネート、ジイソプロボキ

シビス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロボキシビス(アセチルアセトン)チタンなどの有機チタン酸エステル、オルガノシロキシチタン、 $\beta$ -カルボニルチタンなどの有機チタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物、ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどの第4級アンモニウム塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、しょう酸リチウムなどのアルカリ金属低級脂肪酸、ジメチルヒドロキシアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどのジアルキルヒドロキシルアミンなどが挙げられる。

【0022】この湿気硬化触媒の使用量は、オリゴマー総重量に対して0.01~10重量部、特に0.1~5重量部が好ましい。添加量が少なすぎると本組成物の硬化が遅くなり、逆に多すぎると硬化が速すぎたり、保存安定性が悪くなるためである。

【0023】本発明のシール剤組成物は基本的には前述成分からなるが、室温での速硬化性及び深部硬化性が阻害されない限り、さらに必要に応じて硬化前の流れ特性を改善し、硬化後のゴム状弾性体に必要な機械的性質を付与するために、微粉末の状の無機質充填剤を添加することもできる。例えば、ヒュームドシリカ、石英微粉末、炭酸カルシウム、煙霧質二酸化チタン、けい藻土、水酸化アルミニウム、微粒子状アルミナ、マグネシア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛及びこれらをシラン類、シラザン類、低重合度シロキサン類、有機化合物などを表面処理したものなどが挙げられる。

【0024】さらに、本発明のシール剤組成物には有機溶剤、防霉剤、難燃剤、可塑剤、チクソ性付与剤、接着付与剤、硬化促進剤、顔料などを添加することができる。例えば可塑剤としては、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油などの炭化水素系化合物類、塩素化パラフィン類、ジブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレートなどのフタル酸エステル類、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族二塩基酸エステル類、ポリアルキレングリコールのエステル類、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類などが挙げられる。

【0025】本発明の組成物は上記した(A)~(C)成分の所定量を乾燥雰囲気中で均一に混合することにより一液型の室温速硬化性組成物として得られる。この場合、保存安定性を確保するために、成分(B)または成分(C)をマイクロカプセル化して配合した一液型の室温速硬化性組成物とすることや、(A)成分(B)成分を1剤とし(A)成分と(C)成分を2剤として二液梱包して使用時にこれを混合する方式とすることも可能である。またその場合には混合比を1:1にすることが可能であり、混合中に不均一でゲル化したりすることがない。

【0026】なお、本発明においては、成分(B)と成

分(C)とが前述した式(1)のように反応して深部硬化剤である水を生成することが重要であるから、成分(B)と成分(C)とは、このような反応が速やかに生じるものが選択使用されることは勿論であり、また任意に使用される各種配合剤も、この水の生成を阻害しないようなものを選択使用される。

【0027】本発明の組成物は、空気中の水分の存在だけでなく、当該硬化と同時にその深部で水が生成することから、表面からの硬化のみならず、その内部からも硬化を生じる。したがって速硬化性及び深部硬化性が大幅に向上している。また2液梱包して使用する場合これを混合する方式として2液を1:1混合とすることが容易であるという特性を持ち、さらにこの(B)及び(C)成分が容易に入手し易いことから実用性が極めて高い。

【0028】よって、湿分の透過性がきわめて低い(A)成分を湿分硬化させることが可能であり、湿分を遮断する目的のシール材、コーティング材に使用することが可能となる。そのため本発明の組成物は、水分や空気中の湿度、粉塵等により性能が低下したり、破損してしまうような電子部品など、湿気を嫌う箇所のシール材、ポッティング材、コーティング材に適するものである。例えば、車載用屋外用電子機器、部品、電気機器、制御盤の筐体や基盤などが挙げられる。

【0029】

【発明の実施の形態】実施例1

分子鎖両末端がメトキシシリル基で封鎖された、数平均分子量が20000のポリイソブチレン150g(主鎖のイソブチレン重合度95%)、ジブチル錫ラウレート3g、炭酸カルシウム50g、噴霧シリカ5g、可塑剤30g、シクロヘキシルアミン1.49g(0.01モル)、シクロヘキサノン1.47g(0.01モル)を混合してシール剤組成物を調製した。

【0030】実施例2

分子鎖両末端がメトキシシリル基で封鎖された、数平均分子量が40000のポリイソブチレン150g(主鎖のイソブチレン重合度95%)、ジブチル錫ラウレート3g、炭酸カルシウム35g、噴霧シリカ5g、可塑剤30g、ノルマルブチルアミン1.29g(0.01モル)、アセトン0.58g(0.01モル)を混合してシール剤組成物を調製した。

\*【0031】実施例3

分子鎖両末端がメトキシシリル基で封鎖された、数平均分子量が20000のポリイソブチレン150g(主鎖のイソブチレン重合度95%)、ジブチル錫ラウレート3g、炭酸カルシウム50g、噴霧シリカ5g、可塑剤30g、シクロヘキシルアミン2.98g(0.02モル)、シクロヘキサノン2.94g(0.02モル)を混合してシール剤組成物を調整した。

【0032】比較例1

分子鎖両末端がメトキシシリル基で封鎖された、数平均分子量が20000のポリイソブチレン150g、ジブチル錫ラウレート3g、炭酸カルシウム50g、噴霧シリカ5g、可塑剤30gを混合してシール剤組成物を調整した。

【0033】比較例2

両末端メチルジメトキシシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサン(粘度300mPa·s)100g、炭酸カルシウム100g、噴霧シリカ5g、可塑剤30g、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート3gを混合してシリコンシール剤組成物を調整した。

【0034】比較例3

分子鎖両末端がメトキシシリル基で封鎖された、数平均分子量が20000のポリイソブチレン150g(主鎖のイソブチレン重合度95%)、ジブチル錫ラウレート3g、炭酸カルシウム50g、噴霧シリカ5g、可塑剤30g、シクロヘキシルアミン1.49g(0.01モル)を混合してシール剤組成物を調整した。

【0035】上記で得られた組成物を用いて厚さ2.5mmのシートを作製し、23℃×55%RH雰囲気下で24時間放置しゴム弾性体とし、JIS-K6249の規定に従いゴム物性を測定した。また上記組成物を直径20mm、長さ40mmのテフロン(登録商標)円筒管に注入し、23℃×55%RH雰囲気下で24時間硬化を行い、深部硬化性を測定した。また、同様に厚さ1.0mmの硬化物を作成し、JISZ-0208(1976)に準じて透湿度比較試験を行った。60℃×95%RHで24h、48h、72h後の透湿度を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0036】

\*40 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
硬さ(JIS-A)	10	15	10	硬化不足	30	硬化不足
伸び(%)	500	400	500	硬化不足	250	硬化不足
深部硬化性(mm)	40	40	40	1	3	1
透湿度 g/m <sup>2</sup>	24h	1	2	1	50	1
	48h	2	2	2	50	2
	72h	2	2	2	55	3

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、縮合硬化型の室温硬化性ポリイソブチレン系組成物の硬化性が著しく改善され、速硬化性及び深部硬化性が顕著に向上され、その硬

化物すべてが低透湿度シール剤となることができる。従って、湿分により性能が低下したり破損してしまう電気・電子部品などのシール剤として非常に有利に使用することができるものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB07 AB15 AC01  
AC05 AD03 AE04 AE05  
4J002 BB181 EE037 EF037 EF097  
EH037 EH077 EL067 EN026  
EN036 EN066 EP017 EU017  
EX076 FD010 FD020 FD150  
GJ02